

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-273030

(43)Date of publication of application : 27.11.1987

(51)Int.Cl.

B01D 53/22

(21)Application number : 61-113576

(71)Applicant : ISE KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 20.05.1986

(72)Inventor : KIKUCHI HIDEKAZU

(54) PREPARATION OF HYDROGEN SEPARATING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hydrogen separating medium capable of being stably used for a long time even though the Pd-film is thin, by applying heat treatment and phase splitting to glass having a specific composition to obtain a porous body and subsequently forming the Pd-film to said porous body.

CONSTITUTION: Porous glass used as a support is obtained by applying heat treatment to Vycor glass, glass A having a composition consisting of 45W70wt% SiO₂, 8W30wt% B₂O₃, 8W25wt% CaO, 5W15wt% Al₂O₃, 3W8wt% Na₂O, 1W5wt% K₂O, 4W13wt% Na₂O+K₂O and 0W8wt% MgO or glass B having a composition consisting of 45W70wt% SiO₂, 8W30wt% B₂O₃, 8W25wt% CaO and 5W15wt% Al₂O₃ to split a phase based on B₂O₃ and CaO and removing said phase by dissolution. The thickness of said glass to be used is set to 1W0.2mm and the pore size thereof is set to 50W50,000 μ m. A Pd-film is formed to said treated porous body by chemical plating to obtain a hydrogen separating medium.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-273030

⑬ Int.Cl.⁴
B 01 D 53/22

識別記号

庁内整理番号
G-8314-4D

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 水素分離用媒体の製造法

⑯ 特 願 昭61-113576

⑰ 出 願 昭61(1986)5月20日

⑱ 発 明 者 菊 地 英 一 東京都世田谷区船橋1丁目45番12号

⑲ 出 願 人 伊勢化学工業株式会社 東京都中央区八重洲2丁目7番12号

⑳ 代 理 人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

水素分離用媒体の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 多数の小孔を有する耐熱性多孔質体の表面にPdを主体とする膜を化学メッキ法によって形成させることを特徴とする水素分離用媒体の製造法。

(2) SiO_2 45～70 wt%、 B_2O_3 8～30 wt%、 CaO 8～25 wt%、 Al_2O_3 5～15 wt%、 Na_2O 3～8%、 K_2O 1～5%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 4～13 wt%、 MgO 0～8 wt%なる組成を有する硝子又は SiO_2 45～70 wt%、 B_2O_3 8～30 wt%、 CaO 8～25 wt%、 Al_2O_3 5～15 wt%なる組成を有する硝子を熱処理して B_2O_3 、 CaO を主体とする相を分相せしめ、この相を溶解除去し、次いでこの表面にPdを主体とする膜を化学メッキ法によって形成させることを特徴とする水素分離用媒体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は水素分離用媒体の製造法に関するものである。

(従来の技術)

省エネルギー型分離技術として、近年膜による気体の分離法が注目を集めている。

水素含有気体から水素を分離し、99.99%以上の高純度の水素を得る方法としてPdを主体とする膜(Pd膜と呼ぶ)を使用する方法(Pd膜法と呼ぶ)が知られている。従来Pd膜はPd又はPdを主体とする合金を伸延し、薄膜とすることによって製造され、この膜は支持枠で支持して使用された。伸延法によって得られる膜の厚みの下限には限度があり、又この膜は支持枠で支持して使用されるため、このような支持方法に耐えるだけの機械的強度を附与する必要がある。あまり薄い膜を使用すると使用中膜が破損し易い。

このためPd膜としては80～100μ程度の比

較的厚いものを使用せざるを得ず、高価なPdの使用量が増大し、又水素の透過速度が比較的小さい欠点があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は従来技術が有していた前述の問題点を解消することを目的とするものである。

[発明の構成]

(問題点を解決するための手段)

本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものであり、多数の小孔を有する耐熱性多孔質体の表面にPdを主体とする膜を化学メッキ法によって形成させることを特徴とする水素分離用媒体の製造法並に SiO_2 45～70wt%、 B_2O_3 8～30wt%、 CaO 8～25wt%、 Al_2O_3 5～15wt%、 Na_2O 3～8%、 K_2O 1～5%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 4～13wt%、 MgO 0～8wt%なる組成を有する硝子又は SiO_2 45～70wt%、 B_2O_3 8～30wt%、 CaO 8～25wt%、 Al_2O_3 5～15wt%なる組成を有する硝子を熱処理して B_2O_3 、 CaO を主体とする相を分相せしめ、この相を溶解

である。

多孔質体としては Al_2O_3 等のセラミックス微粒の焼結体、多孔質硝子が例示されるが、多孔質硝子を使用するのが好ましい。

多孔質硝子としてはバイコール硝子、或は SiO_2 45～70wt%、 B_2O_3 8～30wt%、 CaO 8～25wt%、 Al_2O_3 5～15wt%、 Na_2O 3～8%、 K_2O 1～5%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 4～13wt%、 MgO 0～8wt%なる組成を有する硝子(以下硝子Aという)又は SiO_2 45～70wt%、 B_2O_3 8～30wt%、 CaO 8～25wt%、 Al_2O_3 5～15%なる組成を有する硝子(以下硝子Bという)を熱処理して B_2O_3 、 CaO を主体とする相を分相せしめ、この相を溶解除去することによって得られる多孔質硝子(以下、多孔質硝子A又はBと呼ぶ)が適当であり、多孔質硝子Aを使用することによって特に好適な結果をうることができる。

上述した多孔質体としては1～0.2mmの厚みを有する円筒状、又は板状のものを使用するのが適

当であり、次いでこの表面にPdを主体とする膜を形成させることを特徴とする水素分離用媒体の製造法を提供するものである。

一般に化学メッキ法、気相法其他の方法により薄膜を形成させる場合、薄膜は基体上に形成させるのが常識である。この常識に反し、本発明者の研究によれば、以下述べる化学メッキ法によって形成される薄膜は、多孔質体の小孔を覆って、即ち基体の存在しない部分にも形成されるという驚くべき事実が見出された。

小孔の周囲に先づPdが被着し、化学メッキの進行につれPdが成長して小孔全体を覆う膜が形成されるものとも考えられるが、そのメカニズムは定かでない。

次に本発明を更に具体的に説明する。

本発明において、多孔質体としては、300℃以上、望ましくは400℃以上の温度に耐える耐熱性を有し、処理すべき気体と反応性を有せず、且つ20～30,000Å望ましくは40～5,000Åの均一な小孔を有する多孔質体を使用するのが適当

であり、このような多孔質体は所定形状に成型した原料硝子に分相処理、溶解処理を施すことによって得ることができる。

本発明において多孔質硝子A又はBを得るためには、上述した組成を有する硝子A又はBを使用する。これらの成分のうち SiO_2 は分相、除去工程によって得られる多孔硝子の骨格を形成するための基幹成分であり、 Al_2O_3 は補助成分として得られた多孔硝子の脆さを減少させる作用を有する。 B_2O_3 は一方において多孔硝子の骨格を形成する補助成分として機能するが、他方 CaO と協同して、熱処理によって微少な分相を生成する作用を有する。そしてこのようにして生成した CaO 、 B_2O_3 を主成分とする分相を溶解除去することによって多孔質硝子が形成される。

B_2O_3 は上述の説明からも首肯しうるように小孔の大きさを決定する重要な因子であり、分相中に移行して除去される B_2O_3 量、或は逆に多孔硝子中に残存する B_2O_3 量は、小孔の径の均一性と密接な関係を有することが判明した。

上記成分を前述の範囲内に保つことにより好適な多孔質体をうることができる。

硝子 A, B を所定形状に成型した後熱処理して CaO 、 BaO を主体とする相（以下 CaO 、 BaO 相という）を分相せしめる。加熱処理温度が高い程、又熱処理時間が長い程 CaO 、 BaO 相は大きくなり、従って得られる多孔硝子の小孔の径は大きくなる傾向を有し、熱処理条件を選択することによって小孔の径を 50～50,000 Å の範囲の所望の値とすることができる。このようにして得られた多孔質硝子は、小孔の径は均一であり、本発明の目的を達成するのに極めて好適なものである。

加熱処理を行った硝子を HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等の酸中に浸漬して CaO 、 BaO 相を溶解除去する。なお酸処理を行なうに先立ち、 HF 溶液で短時間その表面をエッチング処理するのが望ましい。

前述したように熱処理の条件によって、得られる多孔硝子の小孔の径を制御することができるが、小孔の径は多孔質硝子中に残存する BaO の量に応じて変化すること及びこの BaO の量は熱

るトリクロロエチレンをアルコールで置換し、次いで乾燥するのが適当である。

その後化学メッキに先立ち、多孔質体の活性化を行ない、多孔質体に活性化された Pd を被着するのが適当である。

活性化は例えば、 SnCl_2 溶液及び PdCl_2 溶液による浸漬処理を交互に行なうことによって好適な結果をうるることができる。好ましい処理液の組成として $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 g/l + 3.7% HCl 1 ml/l、 PdCl_2 0.1 g/l + 3.7% HCl 0.1 ml/l を例示することができる。なお、これらの溶液による処理を交互に行なう際、一方の溶液の処理終了後、純水による十分な洗浄を行なうのが適当である。

次いで多孔質体を以下示すようなメッキ液に浸漬することにより、前述の処理によって形成された活性化 Pd 上に Pd を析出させ、多孔質体の表面側開口部を覆って Pd 膜を生成せしめることができる。この際マスキング等によって多孔質体の必要な部分のみに Pd 膜を形成させるのが適当である。

処理、酸処理の条件によって左右されることが判明した。そして BaO が望ましく 0.5 wt% 以上残存するようにこれらの条件を定めることにより特に好適な結果の得られることが判明した。

望ましい処理条件は次の通りである。

加熱温度 600～850℃

加熱時間 2～48hr、望ましくは 12～24hr

酸の種類 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3

酸の濃度 0.01～2.0 N、望ましくは 0.1～1.0 N

処理時間 2～20hr、望ましくは 4～16hr

温度 50～95℃、望ましくは 80～90℃

上述した多孔質体に化学メッキ法により Pd 膜を形成させる。

化学メッキを施す前に多孔質体の表面に付着する汚れを除去するため洗浄を行なうのが望ましい。好適な汚れ除去法としては、トリクロロエチレンを用いた超音波洗浄法が例示できる。トリクロロエチレンによる洗浄後エタノール等の低級アルコールによる洗浄を行ない多孔質体に残存す

例えば円筒状の多孔質体の外表面に Pd 膜を形成させる場合、円筒の両端面を閉塞することにより外面のみに Pd 膜を形成させることができる。或は又 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主体とするメッキ液を用いる場合、アルコール、水のような液体を溜み込ませておくことにより、小孔内部には Pd 膜を形成させることなく、多孔質体表面のみに Pd 膜を形成させることができる。

上記手段のうち低級アルコールを用いることは本発明の目的を達成するのに特に有効である。 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ が低級アルコールに溶解性を有しないためと思われる。

化学メッキによって Pd 膜を形成させるために好適に用いられるメッキ液として次の組成を示す溶液が例示される。

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.4 %
2 Na · EDTA	67.2 g/l
NH_4OH	350 gr/l
$\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.46 ml/l

形成させる Pd 膜の厚みが小さい程水素の透過速

度が大となり、且つ高価なPd使用量を減少することができるが、あまりこの厚みを小とするとPd膜にピンホールが生じ水素以外の気体がリークし易くなる。この傾向は、小孔開口部の径が大きくなる程増大する。

Pd膜の厚さを小孔毎に定めることはできずPd膜の最小の厚さは小孔の最大径によって定められる。小孔の径にバラツキがあり、大きい径の小孔が僅かな数でも存在すると H_2 以外の気体のリークを完全に防止するためには、Pd膜の厚さをこの大きい小孔径に応じて大きくする必要が生じ、他の大部分の小孔は、不必要に厚いPd膜で覆われることとなる。

多孔硝子A、Bは小孔の径が均一でバラツキが少なく、従って不必要に厚いPd膜を使用する必要がなく、しかもこの多孔硝子を使用することにより極めて好適な性質を有する水素分離媒体の得られることが判明した。

好適なPd膜の厚さは小孔の径が $3,000 \text{ \AA}$ の場合 0.001μ 程度である。

等しい状態で取出される。従って取出すべき、内側の水素圧力を制御することによりブリードガスの組成、水素の分取率を制御することが可能となる。

なおPdとAgの合金のようなPdを主体とする膜を使用することにより、低温における水性酸性を改善することもある。

(作 用)

多孔質体の表面開口部を覆ってPd膜が形成され、多孔質体がPd膜の支持体として利用される結果Pd膜の厚みが小であるに拘らず、長時間安定に使用できる。

[実施例1]

SiO_2 49 wt%, B_2O_3 18 wt%, CaO 13 wt%, Al_2O_3 9 wt%, Na_2O 5 wt%, K_2O 2 wt%, MgO 4 wt%なる組成を有する硝子製の厚み 0.5 mm 、内径 10 mm 、長さ 500 mm の円筒体を 710°C に20 hr加熱して CaO 、 B_2O_3 を主体とする相を分相せしめ、2% HF溶液で30 min エッチングし、次いで 80°C の HCl 1N 溶液中に18

メッキ所要時間はPd膜の厚みが大となる程大きくする必要があるが、厚み 0.001μ の場合17 hr程度である。

上述の水素用分離媒体の一方の側に水素を含む混合ガスを供給すると、媒体は水素のみ透過させ、媒体の他方の側から純粋な水素が流出する。

水素の透過速度は媒体の両側の水素の圧力(混合気体の場合水素の分圧)の差に比例し、圧力差が零のときは、水素は流出しない。

又、透過速度は温度が高い程大であり、温度上昇に伴ないほぼ直線的に増加する。

例えば円筒状の媒体を使用し、第1図に示すように媒体1の外側に下方から混合ガスを連続的に供給し外側上方からブリードガスを排出することにより、媒体の内側から純粋な水素を連続的に取出すことができる。

水素の透過速度は極めて大きく、 500°C 、圧力差 2 kg/cm^2 の場合 $26 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 程度であり、この値は従来のPd膜法の5~7倍に達する。

ブリードガスは水素分圧が内側の水素の圧力と

hr浸漬して CaO 、 B_2O_3 を主体とする相を溶解除去して小孔径 $3,100 \text{ \AA}$ の多孔質体を得た。

ついで、トリクロロエチレンとエタノールによる超音波洗浄を行なった。トリクロロエチレンによる洗浄は、主に脱脂及びごみやガラスに残留している粉の除去を目的として30分間行なった。エタノールによる洗浄は脱脂効果もあるが、主に水にほとんど不溶のトリクロロエチレンとの置換を目的として同様に30分間行なった。以上の洗浄工程ののちに、真空乾燥を約4~5時間行なった。この時間は多孔質ガラスにエタノールの臭いがほとんどしなくなる程度の時間である。以上の工程の後に次の表面活性化処理をおこなった。

基板表面の活性化は二液型でおこなった。すなわち($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 1g / 2 + 37% HCl 1 ml / 2)および $PdCl_2$: 活性化処理($PdCl_2$ 0.1g / 2 + 37% HCl 0.1 ml / 2)である。表面のプラジウム核をできるだけ密にするために、各浸漬時間を1分として、交互に10回おこなった。(各溶液から引きあげた後におのおの充分な

純水による洗浄をおこなった。)なお、これらの処理は外面のみにメッキを施す目的のため、上下をメッキ用テープ(スコッチ社製)で目かくしをして管内部に液がはいりこまないように工夫した。

表面活性化を行なった多孔質ガラスは、上下の目かくしをしたテープをはりかえエタノール中に浸漬し、純水で洗浄した後1ℓ中に $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ を5.4 gr、2 NaEDTAを67.2g、 NH_4OH を350 gr、 $H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2O$ を0.4 ml含有する50℃のメッキ液に17hr浸漬した。

なお、このメッキ液はメッキ速度をなるべく一定とするため1時間に1回交換した。所定の時間メッキをおこなった多孔質ガラスは、上下の目かくしをした部分を切断し、切口をととのえて長さ25.4cmとした。その後純水、及びエタノールで超音波洗浄後真空乾燥し水素分離用媒体を得た。

この水素分離用媒体1をOリング2で、ステンレス鋼製外管3に固定し第1図に示す試験装置とした。なお、加熱は試験装置外側を雲母で絶縁

し、その上にニクロム線を巻き、さらにカオールで保温しておこなった。実験温度は内管の中心部(上下のOリングから12cmのところ)で測定した。

供給孔4から $H_2/N_2 = 1$ (モル)の混合ガスを連続的に供給し、排出孔5からブリードガスを排出し、下部の取出孔6から純粋な99.99%以上の1 kg/cm²の圧力を有する水素を得ることができた。

なお7はバージ用の純水素の供給孔、8はサーモカップルである。

第2図は混合ガスの圧力(kg/cm²)(水素分圧はこの1/2である)を横軸とし水素透過速度(ml/min)を縦軸とした水素透過速度と圧力の関係を示すグラフ、第3図はガスの組成(水素モル分率)を縦軸とし、混合ガスの圧力を横軸としたガス組成と圧力の関係を示すグラフで、直線aは得られた水素ガス、曲線bはブリードガスの組成を示す。

混合ガスの圧力が大となる程ブリードガス中の

水素のモル分率は小即ち水素の分取率は大きくなり、又水素の透過速度は大となることが判明する。なお得られた水素は常に99.99%以上であった。

尚Pd膜の厚みはほぼ0.001 μm程度であった。

(実施例2)

SiO₂: 50 wt%, B₂O₃: 20 wt%, CaO 14 wt%, Al₂O₃: 10 wt%, Na₂O 4 wt%, K₂O 1 wt%, MgO 1 wt%なる組成を有する硝子を使用し実施例1と同様な実験を行ない純度99.99%以上の水素ガスを得ることができた。実施例2においては分相を行なわせるための加熱温度を720℃、加熱時間を20 hr、メッキ時間を25 hrとした以外は実施例1と同様である。

第4図は水素圧力差5 kg/cm²、温度400℃、において混合ガスが含む水素ガスの供給量(ml/min)を縦軸とし、得られた水素ガスの量(ml/min)を横軸としたグラフである。両者は比例関係にあり、水素透過速度が混合ガス中のH₂分圧に依存することが判明する。

尚Pd膜の厚みはほぼ0.001 μm程度であった。

4. 図面の簡単な説明

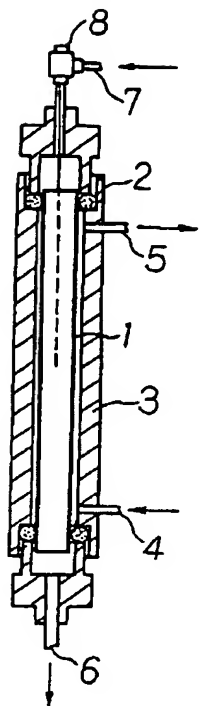
第1図は本発明水素分離媒体の使用法を示す説明図、第2図は混合ガスの圧力と水素透過速度の関係を示すグラフ、第3図は混合ガスの圧力とガスの組成の関係を示すグラフ、第4図はガスの供給量と、水素ガスの取得量の関係を示すグラフである。

なお図中1は水素分離用媒体、4は供給孔、5は排出孔、6は取出孔を示す。

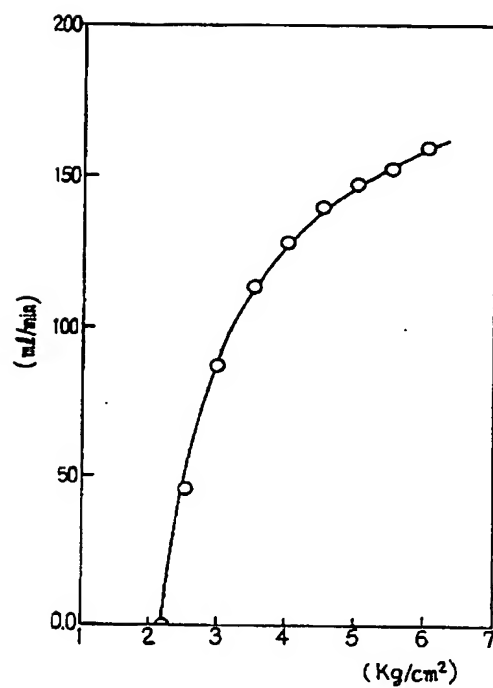
特許出願人 伊勢化学工業株式会社
代理人 梶村 繁 1 名



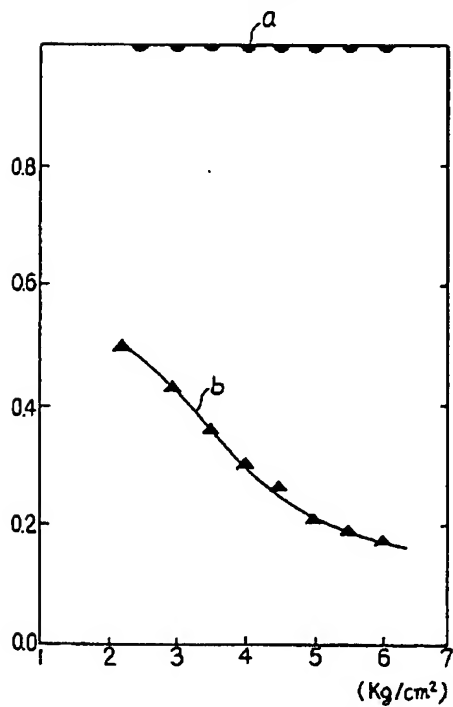
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

